

Reference 3

B10

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-15048

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)Int.Cl.
G 0 1 J 3/42

識別記号

府内整理番号

F I
G 0 1 J 3/42

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平7-186377

(22)出願日 平成7年(1995)6月28日

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 田中 宏

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会

社島津製作所三条工場内

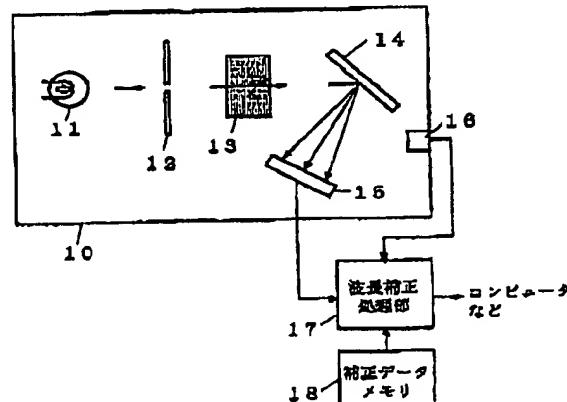
(74)代理人 弁理士 小林 良平

(54)【発明の名称】 分光光度計

(57)【要約】

【目的】 温度変化により光学系で生ずる波長シフトを補正する。

【構成】 光学ユニット10内に設置した温度センサ16により試料測定時に温度を実測する。補正データメモリ18には予め測定した波長シフト量の温度係数が格納されており、波長補正処理部17では、実際の温度変化量に温度係数を乗じることにより補正量が算出される。そして、光検出器15の出力信号に基づき、波長シフトが補正された吸光度が計算される。



(2)

特開平9-15048

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】複数の微小受光素子が一次元的に配置された光検出器上に、試料を透過又は反射した光が波長に応じて分散するように光学系が構成される多波長同時測定型の分光光度計において、

- a) 予め測定された温度変化量と波長方向の変化量との関係を示す情報を記憶しておくための記憶手段と、
- b) 光学系の周囲温度を測定するための温度検出手段と、
- c) 試料測定時に該温度検出手段により検出された温度変化に基づき、前記記憶手段中の情報を参照して、前記光検出器により得られた信号の波長方向の変化を補正する補正手段と、

を備えることを特徴とする分光光度計。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分光光度計に関し、特に、複数の微小受光素子が一次元的に配置された光検出器を用いる多波長同時測定型の分光光度計に関する。

【0002】

【従来の技術】吸光分光光度計は、試料中を透過した光のスペクトルを測定し、試料により吸収された光の波長又は透過した光の波長を調べることにより試料成分を分析するものである。特に、幅広い範囲の波長を発生する光源を用い、試料中を透過した光を波長方向に分散させて線状の光検出器で検出するものを多波長同時測定型の吸光分光光度計といふ。

【0003】図2はこの種の吸光分光光度計の光学系構成図である。白熱電球等の連続スペクトルを有する光源11から出射された光は、スリット12を通過したあと試料13中に照射される。試料13中を透過する際に吸収を受けた光は、回折格子14で分光されたあと光検出器15により検出される。光検出器15は、複数の微小受光素子が光の分散方向に一次元的に配列された構成とされている。そして、各受光素子にて、光はその強度に応じた電気信号に変換される。

【0004】上記構成において、 m 番目 ($m = 1 \sim n$) の受光素子における受光光に基づき算出される吸光度 $A(m)$ は、ランベルト-ペールの法則により次式で表わされる。

$$A(m) = -\log_e [I_s(m)/I_r(m)] \quad \cdots (1)$$

ここで、 $I_s(m)$ は試料13中を透過した光の強度、 $I_r(m)$ は試料13が無いとき (すなわち吸収を受けないとき) の光の強度である。

【0005】或る波長入における吸光度 $A(\lambda)$ は、(1) 式で算出される吸光度 $A(m)$ に基づき次の(2)式で算出される。

$$A(\lambda) = K [A(m)] \quad \cdots (2)$$

但し、ここで K は所定の変換関数である。(2)式により、 n 個の受光素子で得られた吸光度から各波長の吸光度が計算され、吸収スペクトルが作成される。

2

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような吸光分光光度計において、光学系の周囲温度が変化すると、光学部品及び光学部品の取り付けベースが熱膨張又は熱収縮する、このとき、例えば、回折格子14の溝幅や溝間隔などが変化したり各光学部品の相対的位置がずれて、結果として、光検出器15で受光する分散光が波長方向にずれることになる。このような場合、具体的には次のような問題が生じる。

【0007】1) 吸收スペクトルが波長軸方向にシフト (以下「波長シフト」という) するため、波長軸上の波長表示と実際の波長とに誤差が生じる。すなわち光度計としての波長精度が悪化することになる。

【0008】2) 液体クロマトグラフの検出器として吸光分光光度計を利用する場合、所定時間間隔毎に得られる吸収スペクトルが時間の経過に伴い徐々に波長シフトする。図3は、或る時間における吸収スペクトル (波長と光量との関係) を示している。いま、時刻 t_0 のときに波長軸上の波長入₀における光量は1₀であったとする。

次に、時刻 t_0 から Δt だけ離れた時刻 $t_0 + \Delta t$ のときにも、実際の吸収スペクトルは時刻 t_0 のときと同じであったとする。ところが、温度変化に起因する波長シフトにより波長入₀が先の波長入₁の位置にずれてしまった場合 (図3中の破線のスペクトル)、光量は1₀と大きく減少してしまう。すなわち、時間の経過に伴って温度が変化すると、光量 (又は吸光度) が温度ドリフトを生じることと等価になる。液体クロマトグラフでは、所定時間間隔毎に得られる吸収スペクトルから成分の定量化を行なうため、温度ドリフトは定量誤差を生じさせることになる。

【0009】本発明は上記問題を解決するために成されたものであり、その目的は、温度変化に起因する波長精度の低下や温度ドリフトを防止することができる分光光度計を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためになされた本発明は、複数の微小受光素子が一次元的に配置された光検出器上に、試料を透過又は反射した光が波長に応じて分散するように光学系が構成される多波長同時測定型の分光光度計において、

- a) 予め測定された温度変化量と波長方向の変化量との関係を示す情報を記憶しておくための記憶手段と、
- b) 光学系の周囲温度を測定するための温度検出手段と、
- c) 試料測定時に該温度検出手段により検出された温度変化に基づき、前記記憶手段中の情報を参照して、前記光検出器により得られた信号の波長方向の変化を補正する補正手段と、

を備えることを特徴としている。

【0011】

【作用】本発明における記憶手段には、この分光光度計

(3)

特開平9-15048

3

が使用される温度付近における波長方向の変化の温度依存性を反映する情報として、例えば波長方向の変化量の温度係数が予め測定され格納される。そして、試料測定時には、温度検出手段により光学系の周囲温度を実測し、補正手段は、このときの温度に基づいて記憶手段中の情報から補正量を決定し、温度変化に起因する波長方向のずれをキャンセルする。

〔0012〕

【発明の効果】このため、本発明によれば、測定中に光学系の周囲温度が変化しても、吸収（若しくは透過）又は反射スペクトルにおける波長方向のシフトが補正されるため、スペクトルの波長精度が向上する。また、本発明による吸光分光光度計を液体クロマトグラフの検出器として利用するに際し、温度ドリフトがなくなるため試料成分の正確な定量が行なえる。

〔0013〕

【実施例】

【実施例1】以下、本発明に係る分光光度計の第1の実施例（以下「実施例1」という）である吸光分光光度計について図1の構成図を参照しつつ説明する。

〔0014〕図1において、光学系の周囲温度を検出するための温度センサ16が光学ユニット10内に設置され、その出力は波長補正処理部17へ入力されている。*

$$\alpha = (\lambda_{\text{ref}}(T_1) - \lambda_{\text{ref}}(T_2)) / (T_2 - T_1) \quad \cdots (3)$$

そして、この温度係数 α を補正データメモリ18に記憶しておく。

〔0017〕(11)試料測定時の補正処理動作

測定開始時又はキー操作による基準設定時に、そのときの温度センサ16の検出値 T_1 を波長補正処理部17内のメモリに記憶させる。この温度 T_1 のときの波長方向の位置が基準とされ、そのあと温度が T_2 からずれても、波長方向にこの基準位置からのずれが生じないように補正処理が行なわれる。すなわち、試料測定中、常に、温度センサ16により光学ユニット10内の温度計測が行なわれ、計測された温度 T が波長補正処理部17へ入力される。波長補正処理部17では、その時点での温度 T と基準温度 T_1 との温度差が求められ、この温度差に補正データメモリ18に記憶している温度係数を乗じることにより補正量が算出される。

〔0018〕すなわち、光検出器15を構成する各受光素子の出力信号に基づき吸光度 $A(\lambda)$ が計算されたあと、温度変化を考慮した吸光度 $A_c(\lambda, T)$ が次式により算出される。

$$A_c(\lambda, T) = A(\lambda) - \alpha(T - T_1) \quad \cdots (4)$$

以上のように、温度変化によって生じた波長シフトは、波長補正処理部17においてキャンセルされる。

〔0019〕なお、上記説明では、波長シフトの温度依存性を線形であると仮定して温度変化量から波長シフト量を算出しているが、実際の温度依存性に合わせて、二次式、多項式により波長シフト量を算出するようにして

4

* また、波長補正処理部17には補正データメモリ18が接続されている。波長補正処理部17では、光検出器15の出力信号から、温度変化に起因する波長シフトが補正された吸光度又は透過度が算出される。

〔0015〕実施例1における波長シフトの補正方法について以下に説明する。

(i)補正データの作成

通常、この作業は、分光光度計がユーザーによって使用される以前に行なわれる。すなわち、本発明に係る吸光

分光光度計が提供される前に、各光度計1台毎にその光学系特有の補正データが測定され、その光度計内の補正データメモリ18に格納される。補正データ作成時には、まず、常温付近の二つの温度 T_1 、 T_2 ($T_1 > T_2$)において、特定の波長の輝線スペクトルをそれぞれ測定する。例えば、重水素ランプの656[nm]の輝線スペクトルを図1の光学ユニット10を用いて測定し、スペクトル上で該輝線スペクトルの現われている位置入 $\dots(T_1), \lambda_{\dots}, (T_2)$ を温度 T_1 、 T_2 においてそれぞれ求める。

〔0016〕次に、常温付近での波長シフトの温度依存性は線形であると仮定し、次式により波長シフトの温度係数を算出する。

$$\alpha = (T_2 - T_1) / (T_2 - T_1) \quad \cdots (3)$$

も良い。

〔0020〕【実施例2】次に、本発明に係る吸光分光光度計の第2の実施例（以下「実施例2」という）について説明する。実施例2では、光源11として、重水素ランプのように特定波長に輝線スペクトルを有するものが用いられる。試料測定時に、その輝線スペクトルの現われる位置を常時監視し、測定開始時又はキー操作による基準設定時の位置とその時点での位置のシフト量 Δ 入が算出される。そして、光検出器15を構成する各受光素子の出力信号に基づき吸光度 $A(\lambda)$ が計算されたあと、温度変化による波長シフトを補正した吸光度 $A_c(\lambda)$ が次式により算出される。

$$A_c(\lambda) = A(\lambda) - \Delta \text{入} \quad \cdots (5)$$

これによれば、予め温度係数を算出してメモリに格納しておく必要がなく、温度センサも不要となる。また、温度変化と波長シフトとの関係が実施例1で仮定したような線形ではない場合でも、高精度の補正が行なえるという利点もある。

〔0021〕なお、上記実施例1及び実施例2は吸光分光光度計について述べたが、試料表面からの反射光を分光測定する分光光度計においても、同様にして波長シフト量をキャンセルすることができるることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1による吸光分光光度計の構成図。

(4)

特開平9-15048

5

【図2】 多波長同時測定型の分光光度計における光学系の構成図。

【図3】 波長シフトによる光量変化を説明するための図。

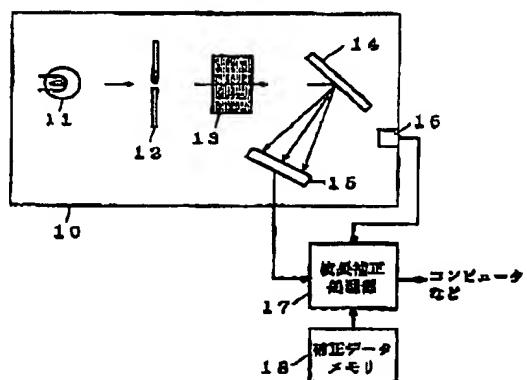
【符号の説明】

- * 11…光源
- 14…回折格子
- 16…温度センサ部
- * 18…補正データメモリ

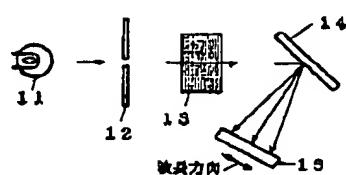
6

- 13…試料
- 15…光検出器
- 17…波長補正処理

【図1】



【図2】



【図3】

